

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

REGISTRATION

(51) IPC Code: H01L 21/31

(11) Registration No.: 10-0364053

(11) Filing No.: 10-1999-0003782

(24) Registration Date: 26 November 2002

(73) Patentee

ASM Japan Co., Ltd.

(72) Inventor:

Mastukinobuo

(74) Agent:

Seong-won HEO

(54) Title of the Invention:

Silicon polymer insulating layer formed on semiconductor substrate and method of forming the same

Abstract:

A method of forming a silicon polymer insulating layer having low dielectric constant, high thermal stability, and high moisture resistance on a semiconductor substrate is applied to a plasma chemical vapor deposition (CVD) device. A first step is to directly evaporate silicon containing hydrocarbon compound expressed by general formula $\text{Si}_\alpha\text{O}_\beta\text{C}_x\text{H}_y$ (here, α , β , x , and y are integers) and then introduces the evaporated compound into a reaction chamber of the plasma CVD device. The silicon containing hydrocarbon compound has at least two $\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ bonding and at least two silicon-hydrocarbon radical bonding. A second step is to introduce an additive gas into the reaction chamber. Residing of a material gas is increased by reducing the amount of flow of a reaction gas. In this way, a silicon polymer layer having low dielectric constant and a fine porous structure is formed.

Am

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

| | |
|--|----------------------------|
| (51) Int. Cl. H01L 21/31 | (45) 공고일자 2003년02월07일 |
| | (11) 등록번호 10-0364053 |
| | (24) 등록일자 2002년11월26일 |
| (21) 출원번호 10-1999-0003782 | (65) 공개번호 특1999-0072427 |
| (22) 출원일자 1999년02월04일 | (43) 공개일자 1999년09월27일 |
| (30) 우선권주장 10-37929 1998년02월05일 일본(JP) | |
| (73) 특허권자 에이에스엠 저팬 가부시기가이샤 일본 000-000 일본국 도쿄 206-0025 타마시 나가야마 6-초메 23-1 | |
| (72) 발명자 마츠키노부오 일본 일본국도쿄206-0025타마시나가야마6-초메23-1 | |
| (74) 대리인 허성원 | |
| (77) 심사청구 심사관: 신창우 | |
| (54) 출원명 반도체 기판상의 실리콘 폴리머 절연막 및 그 형성방법 | |

요약

비유전 상수가 낮고, 열적 안정성이 높고 내습성이 높은 실리콘 폴리머 절연막을 반도체 기판상에 형성시키는 방법이 플라즈마 CVD 장치에 적용된다. 제 1단계는 일반식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α, β, x 및 y 는 정수)으로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 직접 증발시킨 다음 증발된 화합물을 플라즈마 CVD 장치의 반응실로 도입시키는 것이다. 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 최대 두 개의 $O-C_{nH_{2n+1}}$ 결합과 적어도 두 개의 실리콘-탄화수소 라디칼 결합을 갖는다. 그 다음 단계는 첨가 가스를 반응실로 도입시키는 것이다. 재료 가스의 상주 시간은 반응 가스의 유량을 줄임으로써 늘어나고, 그러한 방식으로 비유전 상수가 낮은 미세 다공 구조를 갖는 실리콘 폴리머막을 형성한다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 절연막 형성에 이용되는 플라즈마 CVD 장치를 나타낸 개략도.

도 2는 PM-DMOS를 재료 가스로 사용한 실험에서 비유전 상수와 반응 가스의 총유량과의 관계, 상주 시간과 반응 가스의 총유량과의 관계를 나타낸 그래프.

도 3은 PM-DMOS를 재료 가스로 사용한 실험에서 상주 시간과 비유전 상수와의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 4는 열탈착 테스트에서 본 발명에 따른 막 (PM-DMOS, DM-DMOS)으로부터 CH_4 가 탈착됨에 기인한 분자량 16을 갖는 이들 성분의 열탈착 스펙트럼을 보여주는 그래프.

도 5는 막 (PM-DMOS, DM-DMOS)에서 탈착된 전체 분자의 수에 대응하는 진공도의 변화, 즉 열탈착 테스트 시 막에서 탈착된 가스에 의한 압력 증가를 보여주는 그래프이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1: 플라즈마 CVD 장치 | 2: 히터 |
| 3: 서셉터 | 4: 반도체 기판 |
| 5, 14, 15, 16: 가스 유입구 | 6: 반응실 |
| 8: 제어 밸브 | 10: 순환 가스 확산 플레이트 |
| 11: 배기구 | 12: 반응 가스 공급 장치 |
| 13: 복선 | 17: 증발기 |
| 18: 액상 반응 물질 | |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 포괄적으로는 반도체 기술에 관한 것으로서, 특히 반도체 기판상의 실리콘 폴리머 절연막과 플라즈마 CVD (화학 증착) 장치를 사용한 절연막의 형성방법에 관한 것이다.

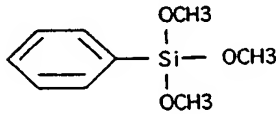
반도체 장치의 고밀도 집적에 대한 최근의 요구 증가에 기인하여 다층 배선 기술(multi-layered wiring technique)이 상당한 주목을 받고 있다. 그러나 이들 다층 구조에서는 개별 배선들 간의 정전 용량이 고속 동작에 장애가 된다. 정전 용량을 줄이기 위해서는 절연막의 상대적 비유전 상수(relative dielectric constant)를 줄여야 할 필요가 있다. 그래서 비유전 상수가 비교적 낮은 다양한 재료들이 절연막용으로 개발되어 있다.

종래의 실리콘 산화물막인 SiO_x 는, 산소 O_2 혹은 산화질소 N_2O 가 SiH_4 또는 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 같은 실리콘 재료 가스에 산화제로서 첨가된 다음 열이나 플라즈마 에너지에 의해 처리되는 방법에 의해 생성된다. SiO_x 의 비유전 상수는 약 4.0이다.

다른 방법에서는 플라즈마 CVD법을 이용하여 재료 가스인 $\text{C}_x\text{F}_y\text{H}_z$ 으로부터 무정형 플루오로화 탄소막(fluorinated amorphous carbon film)을 생성하였다. 이 탄소막의 비유전 상수는 2.0 내지 2.4로 낮다.

절연막의 비유전 상수를 줄이는 또 하나의 방법은 Si-O 결합의 안정성이 높다는 것을 이용하는 것이다. 실리콘 함유 유기막은 플라즈마 CVD법에 의하여 1 토르(Torr) 이하의 낮은 압력에서 재료 가스로부터 생성된다. 재료 가스는 벤젠과 실리콘 화합물인 P-TMOS (페닐 트리메톡실란, 화학식 1)에서 만들어지며, 배블링법(bubbling method)에 의해 기화된다. 이 유기막의 비유전 상수는 3.1 정도로 낮다.

화학식 1



절연막의 비유전 상수를 줄이는 또 다른 방법은 막 내에 형성되는 다공 구조를 이용하는 것이다. 절연막은 스피ن코트(spin-coat)법에 의해 무기 SOG 물질로부터 생성된다. 이 절연막의 비유전 상수는 2.3 정도로 낮다.

그러나 전술한 방법들에는 다음과 같은 단점이 있다.

먼저, 무정형 플루오로화 탄소막은 열적 안정성(370°C)이 낮고, 실리콘 함유 물질과의 접착성 및 기계적 강도가 낮다. 열적 안정성이 낮기 때문에 400°C 이상과 같은 고온에서 손상될 수 있다. 접착성이 불량하기 때문에 그 막이 쉽게 벗겨지기도 한다. 더구나 기계적 강도가 낮기 때문에 배선 재료들을 위태롭게 할 수 있다.

P-TMOS 분자들을 이용하여 중합된 올리고머(oligomer)는 P-TMOS 분자가 3개의 O-CH₃ 결합을 가졌기 때문에 기화 상태에서 실록산(siloxane) 구조와 같은 선형 구조를 형성하지 않는다. 선형 구조를 갖지 않는 올리고머는 Si 기판상에서 다공 구조를 형성할 수 없다. 즉, 증착막(deposited film)의 밀도를 줄일 수 없다. 그 결과, 이 막의 비유전 상수를 원하는 정도까지 줄이기가 불가능하다.

이와 관련하여, 배블링법은 아르곤 가스와 같은 운반 가스를 통과시켜서 얻어지는 액상 물질의 증기를 운반 가스와 함께 반응실로 들여보내는 방법이다. 일반적으로 이 방법에서는 재료 가스를 유동시키기 위하여 대량의 운반 가스를 필요로 한다. 그 결과 재료 가스가 기화 상태에서 중합하기에 충분한 시간 만큼 반응실에 머물 수 없다.

더욱이, 스피ن코트법의 SOG 절연막은 실리콘 기판에 물질을 균일하게 도포할 수 없다는 문제가 있고, 코팅 과정 후의 경화 시스템(cure system)이 비싸다는 또 다른 문제가 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 주 목적은 개량된 절연막 및 그 형성방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 비유전 상수는 낮으면서 열적 안정성이 높고, 내습성이 높고 접착성이 높은 절연막 및 그 형성방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상대적 비유전 상수는 낮으면서 열안정성이 높고, 내습성이 높고 접착성이 높은 절연막을 형성하는 물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 값비싼 장치를 필요로 하지 않으면서 비유전 상수가 낮은 절연막을 쉽게 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

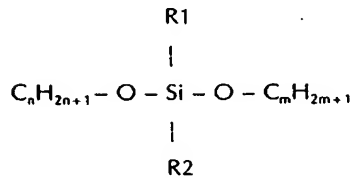
본 발명의 일분야에 따르면 반응실을 갖는 플라즈마 CVD 장치를 이용하여 반도체 기판상의 절연막을 형성하는 방법은, 일반식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α , β , x 및 y 는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 직접 증발시킨 다음 플라즈마 CVD 장치의 반응실로 도입하는 단계; 유동체적이 실질적으로 감소된 첨가 가스를 반응실로 들여보내는 단계; 및 플라즈마 중합체 반응에 의해 반도체 기판상에 절연막을 형성하는 단계를 포함하며, 원료 가스인 기화된 실리콘 함유 탄화수소 화합물과 첨가 가스로 만들어지는 혼합 가스가 반응 가스로서 이용된다. 첨가 가스의 유량의 감소로 반응 가스의 전체 유량이 실질적으로 줄어든다는 것이 본 발명의 현저한 특징이다. 본 발명에 따르면 비유전 상수가 낮은 미세 다공 구조(micropore porous structure)의 실리콘 폴리머막을 생성시킬 수 있다.

본 발명은 또한 전술한 특징들을 갖는 반도체 기판상에 형성된 절연막 및 절연막 형성 물질에도 관련된다.

기본 구성

본 발명에서 일반식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α , β , x 및 y 는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 적어도 한 개의 Si-O 결합, 2개 이하의 O-C_nH_{2n+1} 결합 및 적어도 두 개의 실리콘(Si)-탄화수소 라디칼 결합을 갖는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 화학식 (2)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 갖는다.

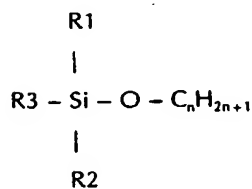
화학식 2



여기서 R1, R2는 CH₃, C₂H₅, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, m, n은 정수다.

전술한 화합물은 제외시키고, 실리콘 함유 탄화수소 화합물에 화학식 (3)으로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 가질 수 있다.

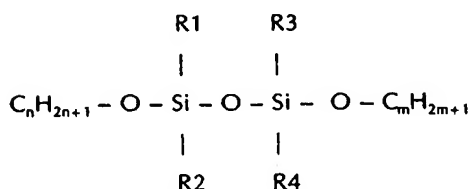
화학식 3



여기서 R1, R2, R3는 CH₃, C₂H₅, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, n은 정수다.

전술한 화합물은 제외시키고, 실리콘 함유 탄화수소 화합물에 화학식 (4)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 가질 수 있다.

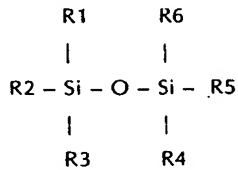
화학식 4



여기서 R1, R2, R3, R4는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, m, n은 정수다.

전술한 화합물은 제외시키고, 실리콘 함유 탄화수소 화합물에 화학식 (5)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 가질 수 있다.

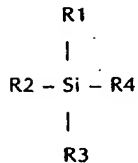
화학식 5



여기서 R1, R2, R3, R4, R5, R6는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, 첨가 가스는 아르곤(Ar), 헬륨(He) 그리고 산화질소(N₂O)와 산소(O₂) 중 하나이다.

전술한 화합물은 제외하고, 실리콘 함유 탄화수소 화합물에 화학식 (6)로 표현되는 화합물 중 적어도 하나를 포함시킬 수 있다.

화학식 6



여기서 R1, R2, R3, R4는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, 첨가 가스는 아르곤(Ar), 헬륨(He) 그리고 산화질소(N₂O)와 산소(O₂) 중 하나이다.

여전히 재료 가스에 전술한 실리콘 함유 탄화수소 화합물 중 적어도 한 개를 가질 수 있다.

본 발명의 다른 분야에 따르면, 절연막은 기판상에 형성되고 화학식 2로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지와 더불어 중합된다.

이 외에도 절연막은 기판상에 형성되고 화학식 3으로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지와 더불어 중합된다.

또 절연막은 기판상에 형성되고 화학식 4로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지와 더불어 중합된다.

또 절연막은 기판상에 형성되고 화학식 5로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지와 더불어 중합된다.

또 절연막은 기판상에 형성되고 화학식 6으로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 갖는 재료 가스를 이용하여 플라즈마 CVD 장치에서 플라즈마 에너지와 더불어 중합된다.

본 발명의 또 다른 분야에 따르면 절연막 형성 물질은 기화 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성시키는데, 그 물질은 화학식 2로 표현된 화합물이 될 수 있다.

또 절연막 형성 물질은 기화 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성시키는데, 그 물질은 화학식 3으로 표현된 화합물이 될 수 있다.

또 절연막 형성 물질은 기화 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성시키는데, 그 물질은 화학식 4로 표현된 화합물이 될 수 있다.

또 절연막 형성 물질은 기화 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성시키는데, 그 물질은 화학식 5로 표현된 화합물이 될 수 있다.

또 절연막 형성 물질은 기화 상태로 기판 가까이 공급된 다음 플라즈마 CVD 장치에서 처리되어 화학 반응에 의해 기판상에 절연막을 형성시키는데, 그 물질은 화학식 6으로 표현된 화합물이 될 수 있다.

상주 시간 및 가스 유량

반응 가스의 상주 시간은 반응에 대한 반응실의 용량, 반응에 적합한 압력, 반응 가스의 전체 유량에 근거하여 결정된다. 반응 압력은 보통 1 내지 10 토르의 범위 내에 있는데, 안정된 플라즈마를 유지하기

위해서는 3 내지 7 토르가 바람직하다. 이 반응 압력은 반응 가스의 상주 시간을 늘리기 위해서 상대적으로 높다. 막의 비유전 상수를 줄이는데 반응 가스의 전체 유량이 중요하다. 재료 가스와 첨가 가스의 비율 제어하는 것은 필요하지 않다. 일반적으로 상주 시간이 길수록 비유전 상수가 작아진다. 막을 형성하는데 필요한 재료 가스의 유량은 원하는 증착률과 그 막이 형성되는 기판의 면적에 따라 결정된다. 예를 들면 기판 [r(반지름)] = 100 mm)에서 증착률 300 nm/min의 막을 형성하기 위해서는 적어도 50 sccm의 재료 가스를 반응 가스에 포함시켜야 할 것으로 예상된다. 대략 기판의 표면적(m²) 당 1.6x10² sccm이다. 상주 시간(Rt)으로 전체 유량을 정할 수 있다. 후술하는 것처럼 Rt가 정해지면 바람직한 Rt의 범위는 100 msec ≤ 1 Rt이고, 보다 바람직한 범위는 200 msec ≤ Rt ≤ 5 sec이다. 종래의 플라즈마 TEOS에서는 Rt가 일반적으로 10 내지 30 msec 범위에 있었다.

$$Rt[s] = 9.42 \times 10^7 (Pr \cdot Ts/Ps \cdot Tr) r_w^2 d/F$$

여기서 Pr: 반응실 압력 (Pa)

Ps: 표준 대기 압력 (Pa)

Tr: 반응 가스의 평균 온도 (K)

Ts: 표준 온도 (K)

r_w: 실리콘 기판의 반지름 (m)

d: 실리콘 기판과 상위 전극(upper electrode) 사이의 공간

F: 반응 가스의 전체 유량 (sccm)

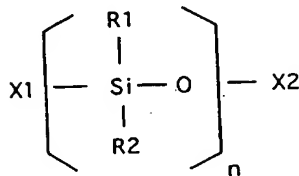
상기 식에서 상주 시간은 가스 분자가 반응실에 머무는 평균 시간을 의미한다. 상주 시간 (Rt)는 $Rt = \alpha V/S$ 로 계산할 수 있는데, 여기서 V는 반응실의 용량(cc)이고 S는 반응 가스의 부피(cc/s)이고 α 는 반응실의 형태 및 가스 유입구와 배기구 사이의 위치 관계에 의해 결정되는 계수다. 반응실에서 반응을 위한 공간은 기판의 표면적(πr^2) 및 상위 전극과 하위 전극 사이의 공간에 의해 정해진다. 반응 공간을 통과하는 가스 유량을 고려하여 α 는 1/2로 추정할 수 있다. 상기 식에서 α 는 1/2다.

기본 효과

본 발명에 따른 절연막 형성방법에서 재료 가스는 요약하면 적어도 한 개의 Si-O 결합, 최대 두 개의 O-C_nH_{2n+1} 결합 및 적어도 두 개의 실리콘(Si)-탄화수소 라디칼 결합을 갖는 실리콘 함유 탄화수소 화합물이다. 또 이 재료 가스는 직접 증발법에 의해 기화된다. 이 방법으로 절연막은 낮은 비유전 상수, 높은 열적 안정성 및 높은 내습성을 가질 수 있다.

보다 구체적으로는, 직접 증발법에 의해 기화된 재료 가스는 충분한 시간 동안 플라즈마에 머물 수 있다. 그 결과 선형 폴리머가 형성되어 n이 2 이상의 값을 갖는 기본 구조 (화학식 7)를 갖는 직선 폴리머가 증발 상태에서 형성된다. 그 후 폴리머는 반도체 기판상에서 증착되어 미세 다공 구조를 갖는 절연막을 형성시킨다.

화학식 7



여기서 X1, X2는 O_nC_mH_p인데 n은 0 또는 1이고 m과 p는 0을 포함한 정수이다.

본 발명에 따르면, 절연막은 그 기본 구조가 양자 사이에 높은 결합 에너지를 갖는 Si-O 결합을 갖고 있기 때문에 상대적으로 높은 안정성을 갖는다. 또한 미세 다공 구조이기 때문에 비유전 상수가 낮다. 더구나 기본 구조 (-Si-O-)_n는 양쪽이 소수성을 갖는 탄화수소 라디칼로 끝나는 불포화 결합(dangling bond)이기 때문에 비유전 상수가 낮고, 이러한 성질이 내습성을 제공한다. 탄화수소 라디칼과 실리콘의 결합은 일반적으로 안정적이다. 예를 들면 메틸 라디칼을 갖는 결합 Si-CH₃ 및 벤젠 결합 Si-C₆H₅는 모두 500°C 이상의 해리 온도(dissociation temperature)를 갖는다. 상기 반도체 제품에서는 450°C 이상의 온도에 대한 열적 안정성을 요구하기 때문에 이 절연막의 그러한 성질은 반도체 생산에 있어서 유리하다.

본 발명의 또 다른 분야, 특징 및 장점은 후술하는 바와 같은 바람직한 예제의 상세한 설명에 의해 분명해진다.

예제 구성의 개요

도 1은 본 발명에 이용할 수 있는 플라즈마 CVD 장치를 개략적으로 나타낸다. 이 장치는 반응 가스 공급 장치 12와 플라즈마 CVD 장치 1로 구성된다. 반응 가스 공급 장치 12는 복선(plural lines) 13, 복선 13에 배치된 제어 밸브 8과 가스 유입구 14, 15 및 16으로 구성된다. 유량 제어기는 소정 양의 재료 가스의 유량을 제어하기 위한 제어 밸브 8에 각각 연결되어 있다. 액체 반응 물질 18을 수용하는 콘테이너가 증발기 17에 연결되어 액체를 직접 기화시킨다. 플라즈마 CVD 장치 1은 반응실 6, 가스 유입구 5, 서셉터 3 및 히터 2로 구성된다. 순환 가스 확산 플레이트 10은 가스 유입구 바로 밑에 배치되어 있다. 순환 가스 확산 플레이트 10은 그 저면에 다수의 미세한 개구(opening)가 있고 반응 가스를 거기로부터 반도체 기판 4에 주입시킬 수 있다. 반응실 6의 저면에는 배기구 11가 있다. 이 배기구 11은 도시되지 않은 외부 진공 펌프에 연결되어 있어서 반응실 6의 내부를 비울 수 있다. 서셉터 3은 순환 가스 확산 플레이트 10과 나란히 마주하고 있다. 서셉터 3은 그 위에 있는 반도체 기판 4를 지지하고 히터 2로 그것을 가열시킨다. 가스 유입구 5는 반응실 6으로부터 절연되고 외부의 고주파 전원 9에 연결되어 있다. 다른 방법에서는 서셉터 3이 전원 9에 연결될 수 있다. 그러므로 가스 확산 플레이트 10과 서셉터 3은 고주파 전극처럼 작용하여 반도체 기판 4의 표면에 근접하게 플라즈마 반응 필드를 생성한다.

본 발명에 따르면, 플라즈마 CVD 장치를 이용하여 절연막을 반도체 기판에 형성시키는 방법은 일반 화학식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α, β, x 및 y 는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 직접 증발시킨 다음 플라즈마 CVD 장치 1의 반응실 6으로 들여보내는 단계, 유량이 실질적으로 줄어드는 첨가 가스를 반응실 6으로 들여보내는 단계, 및 실리콘 함유 탄화수소 화합물에서 만들어지는 혼합 가스가 재료 가스 및 첨가 가스로써 반응 가스로 이용되는 플라즈마 중합체 반응으로 반도체 기판상에 절연막을 형성시키는 단계로 구성된다. 또한, 첨가 가스의 유량의 감소로 반응 가스의 전체 유량이 실질적으로 줄어든다는 것이 본 발명의 현저한 특징이다.

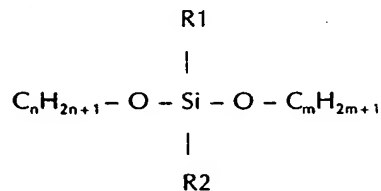
이러한 특징은 보다 상세하게 후술될 것이다.

재료 가스 및 첨가 가스

본 발명에 따르면, 일반 화학식 $Si_{\alpha}O_{\beta}C_xH_y$ (α, β, x 및 y 는 정수)로 표현되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 적어도 한 개의 Si-O 결합, 2개 이하의 O-C_nH_{2n+1} 결합 및 적어도 두 개의 실리콘(Si)-탄화수소 라디칼 결합을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 그 실리콘 함유 탄화수소 화합물은

(A) 화학식 (2)로 표시되는 화합물이거나,

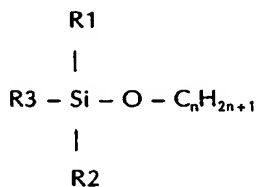
[화학식 2]



여기서 R1, R2는 CH₃, C₂H₅, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, m, n은 정수다.

(B) 화학식 (3)으로 표시되는 화합물이거나,

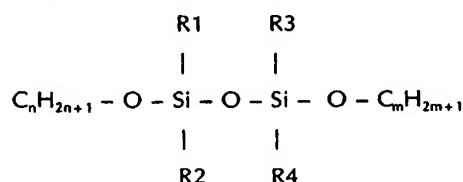
[화학식 3]



여기서 R1, R2, R3는 CH₃, C₂H₅, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, n은 정수다.

(C) 화학식 (4)로 표시되는 화합물이거나,

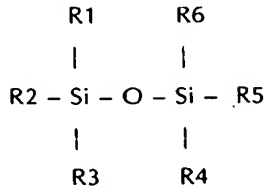
[화학식 4]



여기서 R1, R2, R3, R4는 CH₃, C₂H₅, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이고, m, n은 정수다.

(D) 화학식 (5)로 표시되는 화합물이거나,

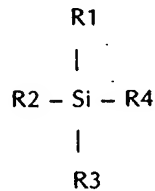
[화학식 5]



여기서 R1, R2, R3, R4, R5, R6는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이며, 그 화합물은 산화제로 산화질소(N₂O) 또는 산소(O₂)와 혼합된다.

(E) 화학식 (6)으로 표시되는 화합물이다.

[화학식 6]



여기서 R1, R2, R3, R4는 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇, C₆H₅ 중 하나이며, 그 화합물은 산화제로 산화질소(N₂O) 또는 산소(O₂)와 혼합된다.

더욱이 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 이들 화합물의 결합체 또는 혼합체가 될 수 있다는 것에 유의한다.

본 예제에서 사용되는 첨가 가스는 보다 구체적으로는 아르곤 가스 및 헬륨 가스다. 플라즈마를 안정시키는 데 아르곤 가스가 주로 사용되지만 헬륨 가스는 플라즈마의 균일도(uniformity) 및 절연막의 두께의 균일도를 개선하는데 사용된다.

전술한 방법에서, 직접 증발의 제 1 단계는 유량이 제어되는 액상 물질이 미리 가열된 증발기에서 동시에 기화되는 방법이다. 이러한 직접 증발법은 소정 양의 재료 가스를 얻기 위해 아르곤과 같은 운반 가스를 필요로 하지 않는다. 이 방법은 배플링법과 크게 다르다. 다량의 아르곤 가스나 헬륨 가스가 더 이상 필요하지 않기 때문에 이 방법은 반응 가스의 전체 유량을 감소시키며 따라서 재료 가스가 플라즈마에 머무는 시간을 늘려준다. 그 결과 증발시 충분한 중합 반응이 일어나므로 선형 폴리머를 형성시킬 수 있고 미세 다공 구조를 갖는 막을 얻을 수 있다.

도 1에서 가스 유입구 14를 통해 공급된 비활성 기체는 실리콘 함유 탄화수소 화합물인 액체 반응 물질 18을 복선 13을 통해 제어 밸브로 밀어낸다. 제어 밸브 8이 유량 제어를 갖고 액상 반응 물질 18의 유량을 제어하므로 그 물질이 소정 양을 초과하지 않는다. 감소된 실리콘 함유 탄화수소 화합물 18이 증발기 17로 진행되어 전술한 직접 증발법에 의해 기화된다. 아르곤과 헬륨은 각각 유입구 15와 16을 통해 공급되고 밸브 8이 이들 가스의 유량을 제어한다. 재료 가스와 첨가 가스의 혼합물은 반응 가스로 그 후 플라즈마 CVD 장치 1의 유입구 5에 공급된다. 반응실 6 내의 가스 확산 플레이트 10과 반도체 기판 4 사이의 공간에는 RF 전압, 13.4MHz 과 430 kHz의 라디오 주파수가 인가되는 것이 바람직하며, 그 공간은 플라즈마 필드로 작용한다. 서셉터 3은 히터 2로 반도체 기판 4를 계속 가열시킨 후 그 기판 4가 소정 온도에서 유지되게끔 하는데, 350 내지 450℃가 바람직하다. 가스 확산 플레이트 10의 미세 개구를 통해 공급된 반응 가스는 소정 시간 동안 반도체 기판 4의 표면에 가장 근접한 플라즈마 필드에 남는다.

상주 시간이 짧으면 선형 폴리머가 충분히 증착될 수 없으므로 기판 4에 증착된 막이 미세 다공 구조를 형성할 수 없다. 상주 시간은 반응 가스의 유량에 반비례하기 때문에 반응 가스 유량의 감소로 상주 시간을 늘릴 수 있다.

첨가 가스의 유량을 줄임으로써 반응 가스의 유량을 극단적으로 줄일 수 있다. 그 결과 반응 가스의 상주 시간이 연장되므로 선형 폴리머가 충분히 증착될 수 있고, 그리하여 미세 다공 구조를 갖는 절연막이 형성될 수 있다.

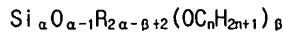
기화 상태로 반응을 조절하기 위해서는 소량의 비활성 기체, 산화제 또는 환원제를 반응실에 추가하는 것이 효과적이다. 헬륨과 아르곤(Ar)은 비활성 기체이며 각각 초기 이온화 에너지가 24.56eV와 15.76eV로 서로 다르다. 그러므로 소정 양의 헬륨이나 아르곤을 각각 또는 결합하여 함께 추가하면 기화 상태에서 재료 가스의 반응을 제어할 수 있다. 반응 가스의 분자들은 기화 상태에서 중합되므로 올리고머를 형성한다. 올리고머는 1:1의 O:Si를 갖는 것으로 예상된다. 그러나 올리고머는 기판에 막을 형성하면서 계속 중합을 수행하기 때문에 산소의 비가 더 높아진다. 그 비는 기판에 형성된 막의 비유전 상수나 다른 특성에 따라 달라진다 (예를 들면 후술하는 예제 5에서는 그 비가 3:2다).

재료 가스로부터 유도되어 막으로 증착되지 않은 나머지 산소는 질량 화합물로부터 해리되어 플라즈마 상태로 유동한다. 재료 가스에서 Si:O의 비는 화합물에 따라 다르다. 예를 들면, 상기 화학식 2 내지

6에서 O:Si의 비는 각각 2:1, 1:1, 3:2, 1:2 및 0:1이다. O:Si의 비가 높은 (예를 들면 3:2 또는 그 이상) 재료 가스가 사용되면 플라즈마 상태로 유동하는 산소의 양이 증가한다. 산소의 양이 증가하면 직접 Si에 결합되어 막 형성에 필요한 유기군(organic groups)이 산화되므로 그 결과 막에 손상이 생기기 쉽다. 전술한대로 수소(H₂)와 메탄(CH₄)와 같은 환원제를 반응실에 첨가하면 플라즈마 상태의 산소의 부분 압력이 감소하므로 상기 유기군의 산화를 방지한다. 반대로 O:Si의 비가 낮으면 (예를 들면 3:2 또는 그 이하) 막을 형성하기 위해서 산화질소(N₂O)와 산소(O₂)와 같은 산화제를 첨가시켜 산소를 공급하는 것이 필요하다. 환원제나 산화제의 적정량은 형성된 막의 구성을 FT-IR이나 XPS에 의해 분석하고 그 비유전 상수도 분석하는 예비 실험의 결과에 근거하여 미리 정할 수 있다. 따라서 헬륨, 아르곤 같은 첨가 가스, 환원제 및 산화제의 적절한 종류를 선택하고 첨가될 각 가스의 양을 제어함으로써 바람직한 품질의 막을 생성할 수 있다.

기타 분야

상기 예제에서 실리콘 폴리머용 재료 가스를 생성하기 위한 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 두 개 이상의 알콕시군(alkoxy groups)을 갖거나 아니면 알콕시군을 갖지 않는 것이 바람직하다. 세 개 이상의 알콕시군을 갖는 재료 가스의 사용은 선형 실리콘 폴리머의 형성을 방해하므로 막의 비유전 상수가 높아진다. Si 원자의 수가 제한되지는 않지만 (Si 원자가 많을수록 기화가 더 어려워져서 화합물 합성 비용이 더 높아진다) 전술한 화합물의 1 분자가 하나, 두 개 또는 세 개의 Si 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 알콕시군은 보통 한 개 내지 세 개의 탄소 원자를 함유하는데, 하나 또는 두 개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. Si와 결합한 탄화 수소는 보통 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는데, 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 바람직한 실리콘 함유 탄화수소 화합물에 대한 화학식은 다음과 같다.



여기서 α 는 1부터 3까지의 정수이고, β 는 0, 1 또는 2이고 n 은 1부터 3까지의 정수이고 R은 Si에 결합된 C₁₋₆의 탄화수소다. 산화제나 환원제 사용 여부는 실리콘 폴리머막의 비유전 상수 목표치 (3.30 이하, 바람직하게는 3.10 이하, 보다 바람직하게는 2.80 이하) 및 비유전 상수의 안정성 및 열적 안정성 같은 특성에 따라 결정된다. 전술한대로 산화제나 환원제를 선택하기 위해서는 재료 가스에서 O:Si의 비도 고려한다. 그 비가 3:2 미만이면 산화제를 사용하고 비가 3:2보다 크면 환원제를 사용하는 것이 바람직하다. 더구나 아르곤과 헬륨과 같은 비활성 기체는 플라즈마 반응을 제어하기 위한 것이지만 실리콘 폴리머막을 형성하는데 필요 불가결한 것은 아니다. 재료 가스 및 첨가 가스의 유량도 플라즈마 CVD 장치에 따라 달라질 수 있다. 실리콘 폴리머막의 비유전 상수를 (재료 가스와 첨가 가스로 구성된) 반응 가스의 상주 시간과 관련시켜서 적절한 유량을 정할 수 있다. 상주 시간이 길수록 비유전 상수는 더 낮아진다. 늘어난 상주 시간에 대한 비유전 상수의 감소율이 변할 수 있고, 소정의 상주 시간 경과 후에는 비유전 상수의 감소율이 상당히 늘어난다. 즉, 반응 가스의 소정 상주 시간 후에는 비유전 상수가 급격히 떨어진다. 비유전 상수가 그 감소 구간을 벗어나면 비유전 상수의 감소가 완화된다는 것은 매우 흥미로운 것이다. 본 발명에서는 막의 비유전 상수와 반응 가스의 상주 시간 간의 소정의 상관 관계에 근거하여 비유전 상수의 감소 범위에 도달할 때까지 상주 시간을 연장시킴으로써 실리콘 폴리머막의 비유전 상수를 상당히 감소시키는 것이 가능하다.

예제

본 발명에 따른 실험에서 나온 선호하는 결과를 후술한다. 이들 실험에서는 PM-DMOS(페닐메틸 디메톡실란, 화학식 1) DM-DMOS(디메틸 이메톡실란, 화학식 8)와 P-TMOS가 재료 가스로서 이용되었다. 보통의 플라즈마 CVD 장치(EAGLE-10™, 에이에스엠 저팬 가부시키 가이샤)가 실험 장치로 이용되었다. 막을 형성하기 위한 조건은 다음과 같다.

첨가 가스 : 아르곤 및 헬륨

RF 전원 : 250W (13.4MHz와 430kHz를 서로 합성하여 생겨난 주파수를 이용한다)

기판 온도 : 400℃

반응 압력 : 7 토르

증발법 : 직접 증발

상주 시간(Rt)는 다음 화학식으로 정의된다.

$$Rt[s] = 9.42 \times 10^7 (Pr \cdot Ts/Ps \cdot Tr) r_w^2 d/F$$

이 화학식에서 각각의 약어는 다음의 매개변수를 가리킨다.

Pr: 반응실 압력(Pa)

Ps: 표준 대기 압력(Pa)

Tr: 반응 가스의 평균 온도(K)

Ts: 표준 온도 (K)

r_w: 실리콘 기판의 반지름(m)

d: 실리콘 기판과 상위 전극 사이의 공간 (m)

F: 반응 가스의 총유량(sccm)

개별 매개변수는 다음 값으로 고정된다. 단 유량과 비유전 상수와의 관계를 알기 위해 유량값만 변한다.

$$P_r = 9.33 \times 10^2 \text{ (Pa)}$$

$$P_s = 1.01 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

$$T_r = 273 + 400 = 673 \text{ (K)}$$

$$T_s = 273 \text{ (K)}$$

$$r_w = 0.1 \text{ (m)}$$

$$d = 0.014 \text{ (m)}$$

[표 1]

비교 예제 및 본 발명의 예제에 대한 리스트

| | 질량 가스 (sccm) | 아르곤 (sccm) | 헬륨 (sccm) | 반응 가스 총유량 | Rt (msec) | 비유전 상수 |
|----------------------|-----------------|--------------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------|
| C.Ex. 1 (P-TMOS) | 100 | 1000 | 1000 | 2100 | 24 | 3.38 |
| C.Ex. 2 (P-TMOS) | 100 | 10 | 10 | 120 | 412 | 3.42 |
| C.Ex. 3 (PM-DMOS) | 100 | 775 | 775 | 1650 | 30 | 3.41 |
| C.Ex. 4 (PM-DMOS) | 100 | 550 | 550 | 1200 | 41 | 3.41 |
| C.Ex. 5 (PM-DMOS) | 100 | 430 | 430 | 960 | 51 | 3.40 |
| C.Ex. 6 (PM-DMOS) | 100 | 310 | 310 | 720 | 68 | 3.35 |
| Ex. 1 (PM-DMOS) | 100 | 140 | 140 | 480 | 103 | 3.10 |
| Ex. 2 (PM-DMOS) | 100 | 100 | 100 | 300 | 165 | 2.76 |
| Ex. 3 (PM-DMOS) | 100 | 70 | 70 | 240 | 206 | 2.64 |
| Ex. 4 (PM-DMOS) | 100 | 100 | 10 | 120 | 412 | 2.45 |
| Ex. 5 (DM-DMOS) | 100 | 10 | 10 | 120 | 412 | 2.58 |
| Ex. 6 (DM-DMOS) | 25 | 3 | 0 | 28 | 1764 | 2.51 |
| Ex. 7 (DM-DMOS) | 25 | 0 | 5 | 30 | 1647 | 2.50 |
| 첨가 가스 변화 | | H ₂ (sccm) | CH ₄ (sccm) | | | |
| Ex. 8 (DM-DMOS) | 100 | 20 | 0 | 120 | 412 | 2.52 |
| Ex. 9 (DM-DMOS) | 25 | 5 | 0 | 30 | 1647 | 2.49 |
| Ex. 10 (DM-DMOS) | 25 | 0 | 5 | 30 | 1647 | 2.67 |

비교 예제 1

재료 가스: P-TMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (1000 sccm) 및 헬륨 (1000 sccm)

반응 가스의 총유량: 2100 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt의 계산값은 24 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.38로 감소시켰다.

비교 예제 2

재료 가스: P-TMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (10 sccm) 및 헬륨 (10 sccm)

반응 가스의 총유량: 120 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 412 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.42로 감소시켰다.

비교 예제 3

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (775 sccm) 및 헬륨 (775 sccm)

반응 가스의 총유량: 1650 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 30 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.41로 감소시켰다.

비교 예제 4

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (550 sccm) 및 헬륨 (550 sccm)

반응 가스의 총유량: 1200 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 41 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.41로 감소시켰다.

비교 예제 5

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (430 sccm) 및 헬륨 (430 sccm)

반응 가스의 총유량: 960 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 51 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.40으로 감소시켰다.

비교 예제 6

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (310 sccm) 및 헬륨 (310 sccm)

반응 가스의 총유량: 720 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 68 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.35로 감소시켰다.

예제 1

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (140 sccm) 및 헬륨 (140 sccm)

반응 가스의 총유량: 480 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 103 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 3.10로 감소시켰다.

예제 2

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (100 sccm) 및 헬륨 (100 sccm)

반응 가스의 총유량: 300 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 165 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.76으로 감소시켰다.

예제 3

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (70 sccm) 및 헬륨 (70 sccm)

반응 가스의 총유량: 240 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 Rt 의 계산값은 206 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.64로 감소시켰다.

예제 4

재료 가스: PM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (10 sccm) 및 헬륨 (10 sccm)

반응 가스의 총유량: 120 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 R_t 의 계산값은 412 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.45로 감소시켰다.

이하, 상기 제시된 값들을 도 2 및 도 3과 관련하여 검사할 것이다. 도 2는 재료 가스로 PM-DMOS를 이용하는 실험에서 상주 시간 R_t 와 재료 가스의 총유량의 관계, 비유전 상수와 반응 가스의 총유량과의 관계를 나타낸 그래프이다. 도 3은 재료 가스로 PM-DMOS를 이용하는 실험에서 상주 시간 R_t 와 비유전 상수의 관계를 나타낸 그래프다.

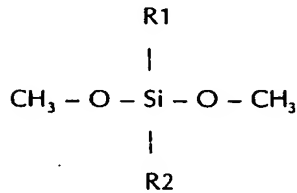
첫째, PM-DMOS 가스의 유량과 절연막의 비유전 상수의 관계를 검사한다. 도 2는 비유전 상수가 3.4로 거의 일정하지만 유량은 약 700 sccm이라는 것을 나타낸다. 그러나 비유전 상수는 유량 감소에 따라, 즉, 대략 700 sccm 이하에서 떨어지기 시작한다. 유량이 500 sccm 이하로 떨어지면 상주 시간 R_t 는 극적으로 증가하고 비유전 상수는 극적으로 떨어진다. 반면에 도 3은 상주 시간 R_t 가 대략 70 msec부터 증가할 때 비유전 상수가 감소하기 시작한다는 것을 나타낸다. 상주 시간 R_t 가 400 msec 보다 클 때 비유전 상수는 2.4로 떨어진다.

그러므로 본 발명의 예제에서는 반응 가스인 PM-DMOS 가스 및 첨가 가스의 총유량을 제어하여 R_t 가 100 msec보다 많아진다면 비유전 상수가 3.1 미만으로 제어될 수 있다는 것을 명백하게 보여준다.

예제 5

그리고 나서 DM-DMOS (화학식 8)을 검사한다.

화학식 8



재료 가스: DM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (10 sccm) 및 헬륨 (10 sccm)

반응 가스의 총유량: 120 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 R_t 의 계산값은 412 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.58로 감소시켰다.

예제 6

재료 가스: DM-DMOS (25 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (3 sccm) 및 헬륨 (0 sccm)

반응 가스의 총유량: 28 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 R_t 의 계산값은 1764 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.51로 감소시켰다.

예제 7

재료 가스: DM-DMOS (25 sccm)

첨가 가스: 아르곤 (0 sccm) 및 헬륨 (5 sccm)

반응 가스의 총유량: 30 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 R_t 의 계산값은 1647 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.50으로 감소시켰다.

예제 8

재료 가스: DM-DMOS (100 sccm)

첨가 가스: 수소 (20 sccm) 및 메탄 (0 sccm)

반응 가스의 총유량: 120 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 R_t 의 계산값은 412 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.52로 감소시켰다.

예제 9

재료 가스: DM-DMOS (25 sccm)

첨가 가스: 수소 (5 sccm) 및 메탄 (0 sccm)

반응 가스의 총유량: 30 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 R_t 의 계산값은 1647 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.49로 감소시켰다.

예제 10

재료 가스: DM-DMOS (25 sccm)

첨가 가스: 수소 (0 sccm) 및 메탄 (5 sccm)

반응 가스의 총유량: 30 sccm

막을 형성하기 위한 기타 조건 및 장치는 상기와 같다. 상주 시간 R_t 의 계산값은 1647 msec다. 본 예제의 조건들은 절연막의 비유전 상수를 2.67로 감소시켰다.

그러므로 상기 결과는 화학식 2의 재료 가스(R1에서 C_6H_5 를, R2에서 CH_3 를 갖는 HRP-DMOS와 R1에서 CH_3 을, R2에서 CH_3 를 갖는 DM-DMOS)에서 두 화합물이 모두 매우 낮은 비유전 상수($\epsilon < 3.1$)를 갖는 절연막을 생성할 수 있다는 것을 나타낸다.

이하에서는 PM-DMOS 가스를 대신하는 P-TMOS 가스가 동일한 결과를 제공할 수 있는지 검사할 것이다. 비교 예제 1과 2 모두 P-TMOS를 재료 가스로 사용한 실험에서 얻은 결과다. 이들 예제는 반응 가스의 총유량이 심지어 5.7%로 줄어들어도 비유전 상수가 감소하지 않는다는 것을 보여준다. 그러므로 PM-DMOS에 발휘되는 유량과 비유전 상수와의 관계가 P-TMOS에서는 실행되지 않는다.

이하, 서로 다른 재료 가스를 사용할 때의 비유전 상수의 차이에 대해 검사할 것이다. 비교 예제 2와 본 발명의 예제 4를 비교하면 유량과 다른 조건들이 동일함에도 P-TMOS의 비유전 상수가 3.42인 반면에 PM-DMOS의 비유전 상수는 2.45다. 비유전 상수값의 차이가 크면 재료 가스의 분자 구조에 차이가 있게 된다. 즉, PM-DMOS는 분리되는 경향이 있는 상대적으로 불안정한 한쌍의 $O-CH_3$ 결합을 갖고 있어서 중합체 반응이 일어나고 선형 폴리머 (화학식 7)가 가스 상태에서 형성된다. 이 폴리머가 반도체 기판상에 증착되어 미세 다공 구조를 형성하며 그 결과 절연막의 비유전 상수가 감소한다. 반대로 P-TMOS는 세 개의 $O-CH_3$ 를 갖기 때문에 상주 시간이 연장되어도 폴리머가 선형으로 증착하지 않는다. 따라서 증착막은 미세 다공 구조는 물론 낮은 비유전 상수를 갖지 않는다.

이들 실험으로 재료 가스로 이용되는 실리콘 함유 탄화수소 화합물이 Si-O 결합 뿐만 아니라 최대 두 개의 $O-C_nH_{2n+1}$ 결합을 갖고, 나아가 최소한 두 개의 실리콘 (Si) 탄화수소 라디칼 결합을 갖는 것이 바람직하다는 것이 밝혀졌다.

본 발명에 따라 형성된 낮은 비유전 상수를 갖는 막의 안정성 특징들은 비유전 상수의 안정성과 열적 안정성을 평가하기 위해, PM-DMOS가 이용되는 예제 4와 DM-DMOS가 이용되는 예제 5에 따라서 낮은 비유전 상수를 갖는 막을 조사함으로써 평가되었다.

(1) 비유전 상수의 안정성

막의 비유전 상수의 변화는 압력 쿠퍼에서 PM-DMOS 막과 DM-DMOS 막을 가열하고 습기를 주면서 측정된다. 즉, 각각의 막은 1 μ m 두께의 Si 웨이퍼에 형성되고 비유전 상수는 막이 형성되고 1시간 동안 120 $^{\circ}$ C와 100% 습도에 놓여진 후에 측정된다. 그 결과는 하기 표와 같다. 막의 비유전 상수의 변화는 검출되지 않았다. 즉, 안정성이 높은 특성을 나타낸다.

[표 2]

비유전 상수

| | 질량 가스 | 형성되자마자 | 고온 및 고습에서 한 시간 |
|------|---------|--------|----------------|
| 예제 4 | PM-DMOS | 2.45 | 2.45 |
| 예제 5 | DM-DMOS | 2.58 | 2.58 |

(2) 열적 안정성

열탈착 테스트를 통해 막 구조의 열적 안정성을 평가하였다. 즉, Si 웨이퍼에 형성된 PM-DMOS와 Si 웨이퍼에 형성된 DM-DMOS의 샘플들을 진공 상태에 놓고 분당 10 $^{\circ}$ C 비율로 온도를 상승시키면서, 막에서 탈착된 분자들의 양을 측정한다. 도 4는 온도가 상승하는 동안 CH_4 의 탈착으로 인해 분자량 16을 갖는 성분의 열탈착 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 도 5는 막에서 탈착된 총분자수에 따른 진공 상태의 변화를 보여주는 그래프이다. 양 실험에서 온도 400 $^{\circ}$ C 이하에서는 어디에서도 막의 열탈착이 검출되지 않았다. 탈착은 대략 PM-DMOS에서는 450 $^{\circ}$ C에 DM-DMOS에서는 500 $^{\circ}$ C에서 시작한다. 낮은 비유전 상수 막에 요구되는 열적 안정성은 일반적으로 400 $^{\circ}$ C 내지 450 $^{\circ}$ C에 대해서다. 그러므로 PM-DMOS 막 및 DM-DMOS 막 모두 열적 안정성이 높다는 것이 증명되었다.

발명의 효과

전술한대로 본 발명에 따라 재료 가스로 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 이용하는 방법은 열적 안정성이 높고, 내습성이 높고 비유전 상수가 낮은 절연막을 생성한다. 이 외에도 반응 가스의 상주 시간을 제어하여 막의 비유전 상수를 효과적으로 그리고 용이하게 제어할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 나아가 본 발

명에 의한 방법은 값비싼 장비를 사용하지 않고도 절연막을 용이하게 생성할 수 있게 해준다.

이상에서는 본 발명의 바람직한 예제에 대해서 설명하였으나 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 예제에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것을 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 내에 있게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

플라즈마 처리에 의해 반도체 기판상에 실리콘 폴리머 절연막을 형성시키는 방법에 있어서,

두 개 이하의 알콕시군을 갖거나 알콕시군을 갖지 아니하는 실리콘 함유 탄화수소 화합물을 직접 기화시켜 실리콘 폴리머용 재료 가스를 생성하는 단계;

반도체 기판이 배치되어있는 플라즈마 CVD 처리용 반응실로 재료 가스를 도입하는 단계;

실리콘 폴리머막이 형성될 때 상기 실리콘 폴리머막에 소정 비의 O:Si가 제공되도록 선택된 플라즈마 반응 제어용 첨가 가스를 반응실로 도입하는 단계;

상기 재료 가스와 상기 첨가 가스로 구성된 반응 가스가 존재하는 상기 반응실에서 플라즈마 중합 반응을 활성화시켜서 비유전 상수를 갖는 실리콘 폴리머막을 반도체 기판상에 형성하는 단계; 및,

상기 반응 가스의 반응실 내 반응 가스의 상주 시간을 실리콘 폴리머막의 비유전 상수가 소정 값 이하가 될 때까지 연장되도록 반응 가스의 유동량을 제어하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 상주 시간은 상기 비유전 상수를 상기 상주 시간과 상관시킴으로써 결정되는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 함유 탄화수소 화합물 내에 존재하는 알콕시가 1 내지 3의 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

실리콘 함유 탄화수소 화합물에 존재하는 탄화수소가 1 내지 6의 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

실리콘 함유 탄화수소 화합물이 1 내지 3의 실리콘 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

실리콘 함유 탄화수소 화합물이 화학식 $Si_{\alpha}O_{\alpha-1}R_{2\alpha-\beta+2}(OC_nH_{2n+1})_{\beta}$ 을 가지며, 여기서 α 는 1 내지 3의 정수, β 는 0, 1 또는 2, n 은 1 내지 3의 정수, R 은 Si에 부착된 C_{1-6} 탄화수소인 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

첨가 가스는 아르곤(Ar)이나 헬륨(He) 중 적어도 어느 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 첨가 가스는 소정의 성질을 갖는 실리콘 폴리머막을 형성하도록 상기 가스 내 Si:O의 비에 의해 결정되어 사용되는 산화제와 환원제 중의 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 9

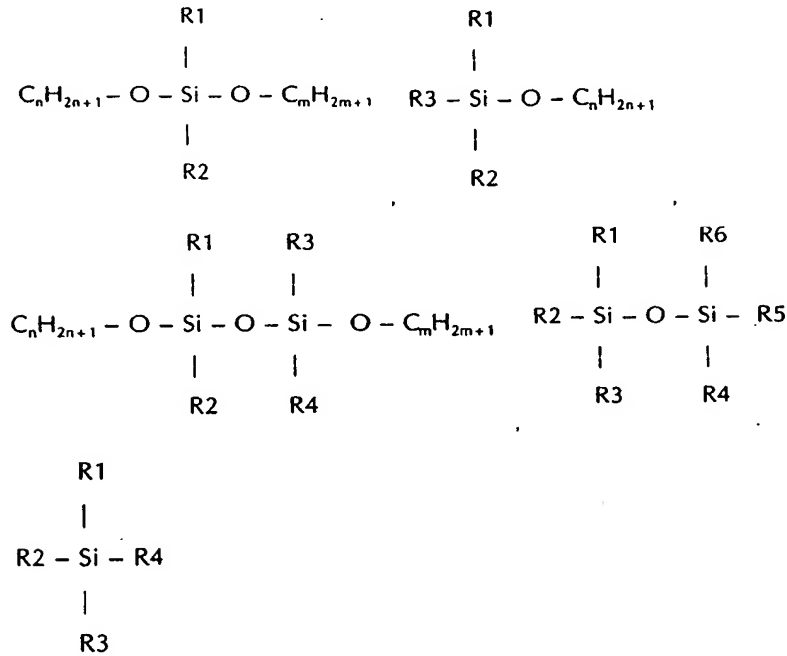
제 7항에 있어서,

상기 첨가 가스는 소정의 성질을 갖는 실리콘 폴리머막을 형성하도록 상기 재료 가스 내 Si:O의 비에 의해 결정되어 사용되는 산화제와 환원제 중 어느 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 실리콘 함유 탄화수소 화합물은 다음의 화학식으로 표현되는 물질들로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.



여기서, R1, R2, R3, R4, R5, R6는 독립적으로 CH₃, C₂H₃, C₂H₅, C₃H₇ 또는 C₆H₅이고, m, n은 1 내지 6의 정수이다

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 반응 가스의 유량이 상기 실리콘 폴리머막의 비유전 상수가 3.30 미만이 되도록 제어되는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

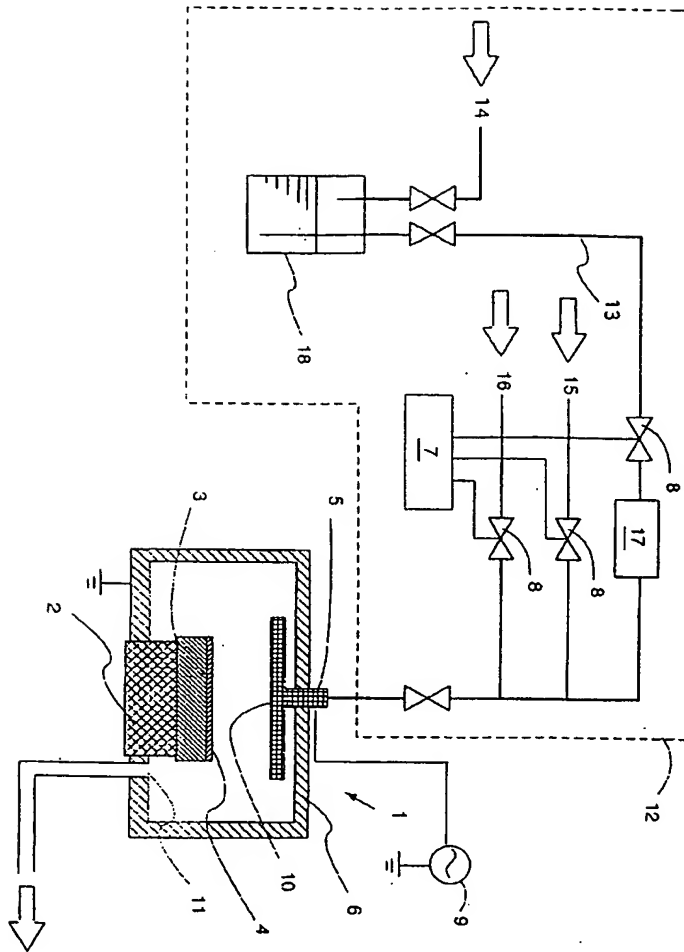
청구항 12

제 1항에 있어서,

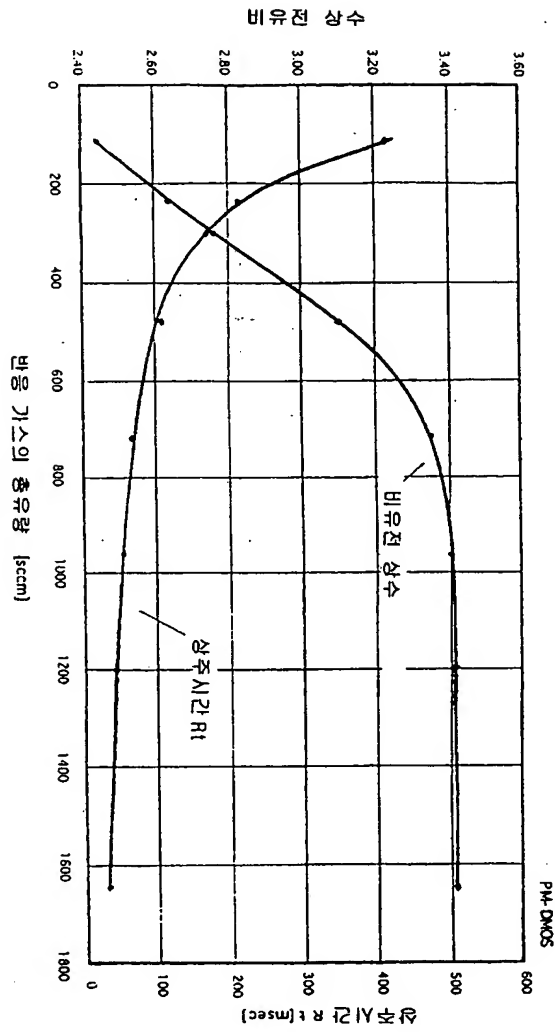
상기 반응 가스의 상기 상주 시간의 상기 소정값은 상기 반응 가스의 상주 시간과 막의 비유전 상수와의 상관에 의해 정해지는 것을 특징으로 하는 실리콘 폴리머 절연막의 형성방법.

도면

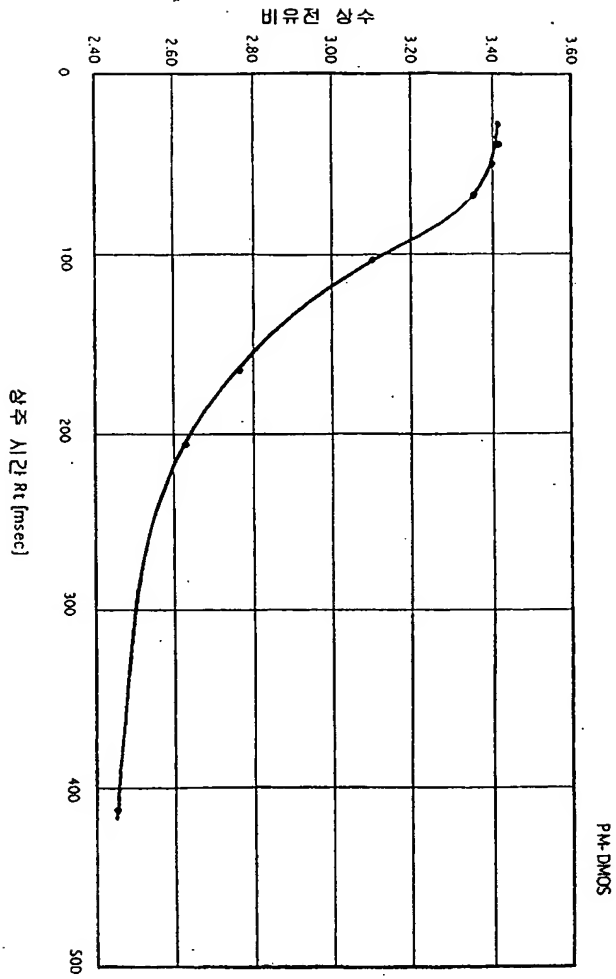
도면1



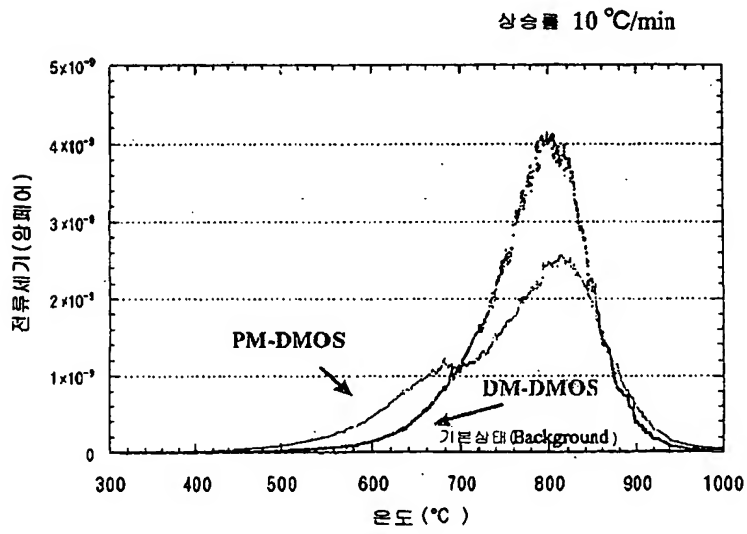
도면2



도면3



도면4



도면5

